

А. Ф. Гусева, М. В. Трифонова

Уральский федеральный университет,
620000, г. Екатеринбург, пр. Мира 19,
тел.+7 (912) 637-38-16
E-mail: anna.guseva@urfu.ru

Поверхностные реакции с участием оксидов молибдена и вольфрама

Исследована кинетика поверхностных реакций при одномерном и радиальном (двумерном) распространении диффузанта MoO_3 (WO_3) по поверхности подложки MeO ($\text{Me}=\text{Cd}, \text{Ni}, \text{Pb}, \text{Mn}, \text{Cu}$). Предложено кинетическое уравнение, удовлетворительно описывающее скорость поверхностных реакций в случае радиального распространения диффузанта по подложке. Установлено, что при радиальном распространении диффузанта рост слоя на поверхности подложки со временем замедляется и практически полностью прекращается, что связано с оттоком диффузанта вглубь подложки. При одномерном распространении диффузанта поверхностное взаимодействие не замедляется и не прекращается при сколь угодно больших временах.

Ключевые слова: диффузانت; молибдаты; сложные оксиды; поверхностная реакционная диффузия.

© Гусева А. Ф., Трифонова М. В., 2015

Введение

Реакционная диффузия при синтезе молибдатов и вольфраматов, как и многих других сложных оксидов, включает объемный, зернограничный и поверхностный массоперенос. Разделение этих трех потоков и изучение их механизма является важнейшей задачей науки о твердофазных реакциях. При синтезе молибдатов и вольфраматов обнаружено образование продукта реакции не только в месте непосредственного контакта брикетов реагентов, но и вне его, на поверхности одного из реагентов (подложки). Это свидетельствует о большом вкладе поверхностной реакционной диффузии (ПРД) в

суммарный реакционный перенос и открывает уникальную возможность для выделения и исследования этого одного из трех важнейших потоков реакционного массопереноса.

Одной из количественных характеристик ПРД является отношение длины поверхностного слоя (ℓ_s) к толщине слоя продукта в месте контакта реагентов (ℓ). Величина ℓ_s/ℓ для одних и тех же диффузантов MoO_3 (WO_3) варьируется в весьма широких пределах от $\ell_s/\ell \approx 1 \dots 180$.

В работах [1–3] изучено более 20 поверхностных реакций с участием

MoO₃ (WO₃) и установлены следующие основные факты:

1. Резкое замедление поверхностной реакции, вплоть до полной остановки, после достижения определенного значения длины поверхностного слоя.

2. Независимость значения максимальной длины поверхностного ℓ_s^{\max} слоя от температуры эксперимента; с изменением температуры меняется лишь время достижения ℓ_s^{\max} .

3. Зависимость скорости поверхностной реакции от пористости подложки, на которой локализуется поверхностный слой. С ростом пористости ℓ_s резко уменьшается.

4. Высокая чувствительность скорости ПРД к воздействию электрического поля; сложный немонотонный характер зависимостей $\ell_s(U)$.

5. Скорость поверхностных реакций существенно выше для тех реакционных пар, в которых продукт взаимодействия содержит несколько фаз.

Таким образом, эффект ПРД достаточно хорошо исследован. Однако авторы [1–3] отмечают, что ряд экспериментальных фактов, полученных при исследовании этого явления (например, прекращение поверхностного взаимодействия при достижении определенного значения длины

поверхностного слоя) не удается пока объяснить. Далее, до настоящего времени, проводились исследования для такой геометрии ячейки, при которой распространение диффузанта, а следовательно, рост поверхностного слоя происходит радиально по отношению к месту контакта реагентов. В этом случае диффузия происходит двумерно. В то же время кинетические зависимости, связывающие какую-либо характеристику скорости процесса со временем, получены для одномерной диффузии.

В связи с вышесказанным в настоящей работе поставлены следующие задачи:

1) Получить уравнение роста поверхностного слоя при радиальном распространении диффузанта, удовлетворительно описывающее кинетику поверхностного взаимодействия.

2) Исследовать кинетику поверхностного взаимодействия в случае одномерного распространения диффузанта в системах CuO-MoO₃, Mn₂O₃-MoO₃, NiO-MoO₃, NiO-WO₃, PbO-MoO₃.

3) Методом растровой электронной микроскопии исследовать морфологию продукта реакции на поверхности и в месте контакта реагентов.

Экспериментальная часть

В работе использовались NiO, CuO, MoO₃, WO₃, PbO, Mn₂O₃, CdO (квалификации «ос.ч.»). Pb₂MoO₅ синтезировали из простых оксидов по стандартной керамической технологии в три стадии с промежуточными перетираниями при температурах 550–750 °C; время отжига на каждой ста-

дии составляло 15 ч. Фазовый состав контролировали рентгенографически. Образцы для исследования готовили в виде брикетов прессованием и последующим спеканием. Условия спекания образцов приведены в табл. 1.

Поверхностную реакционную диффузию изучали при одномерном и дву-

мерном распространении диффузанта. Для этого использовали ячейки с разной геометрией сборки брикетов реагентов. В одном случае диаметр диска брикета подложки составлял 15 мм, а диаметр диска диффузанта – 5 мм (рис. 1, а); в другом подложка имела форму бруска высотой 5–10 мм и площадью контактирующей с диффузантом поверхности 65–75 мм², а образец диффузанта выполнялся в виде диска диаметром 15 мм и толщиной 2 мм (рис. 1, б). Схема распространения диффузанта по подложке показана стрелками.

Таблица 1

Условия спекания образцов		
Вещество	Температура отжига, °С	Время отжига, ч
NiO	1200	6
Mn ₂ O ₃	900	24
Pb ₂ MoO ₅	700	48
PbO	760	24
CuO	950	18
CdO	700	24
MoO ₃	600	3
WO ₃	900	3

Контроль за развитием процесса осуществлялся периодическим измерением длины поверхностного слоя ℓ_s , слоя ℓ , образующегося в месте контакта брикетов, массы подложки.

Рентгенофазовый анализ образцов исследования выполняли на дифрактометре ДРФ-2.0 в $\text{Co}_{\text{K}\alpha}$ излучении. Съемку проводили со скоростью 2 °С/мин. в интервале углов 20 от 5 до

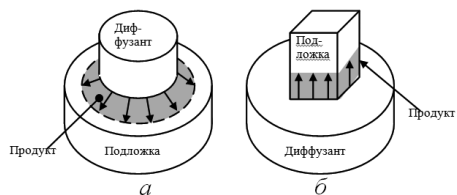


Рис. 1. Схема опытов по исследованию кинетики поверхностного взаимодействия: а – радиальное распространение диффузанта; б – одномерное распространение диффузанта

35 °С. Расшифровку рентгенограмм проводили с помощью картотеки ASTM.

Микроскопический анализ поверхности и сколов брикетов после отжига проводили с помощью микроскопа МБС-9 при увеличении в 16–56 раз и оптического микроскопа ПОЛАМ С-112 в проходящем свете при увеличении в 300–420 раз.

Морфологию подложки и продукта, а также их элементный состав, исследовали с помощью электронного микроскопа JSM-3 с микроанализатором при увеличении 300–3000 раз.

Измерение массы брикеты до и после диффузионных отжига проводили на аналитических весах Sartorius – BL60S с точностью 0,0001 г.

Эффективную плотность образцов определяли по объему и массе образцов, а также методом гидростатического взвешивания. Ее величина варьировалась от 60 до 85 %.

Результаты и обсуждение

Кинетическое уравнение роста поверхностного слоя при радиальной диффузии

Как было показано ранее [1–3], одной из интересных особенностей ПРД является нетипичный вид кинетических зависимостей, которые име-

ют вид кривых с насыщением. При анализе этого явления мы обратили внимание на то, что полную остановку поверхностного взаимодействия фиксировали, проводя эксперименты для ячеек с такой геометрией сборки брикетов реагентов, при которой происходило радиальное (двумерное) распространение диффузанта по поверхности подложки (рис. 1, а).

Очевидно, что классические предельные случаи для кинетического и диффузионного режимов ($\ell = K\tau$) и $\ell^2 = K\tau$) не состоятельны в описании кинетики радиальной диффузии. При радиальном распространении диффузанта, в отличие от одномерного случая, происходит постоянное увеличение длины реакционного фронта, что должно привести к изменению вида временной зависимости параметра, характеризующего скорость реакции (ℓ_s). Поэтому в настоящей работе была поставлена задача получить уравнение роста поверхностного слоя при радиальном распространении диффузанта по поверхности подложки.

При выводе уравнения не учитывался отток диффузанта вглубь подложки, т. е. рассматривался случай поверхностной реакционной диффузии в чистом виде.

Согласно общим принципам термодинамики неравновесных процессов скорость любого неравновесного процесса (в том числе и химической реакции) пропорциональна некоторой «движущей силе» процесса и обратно пропорциональна некоторой эффективной величине R^* – сопротивлению процесса [4]. Движущей термодинамической силой химического взаимодействия является разность изо-

барно-изотермических потенциалов реакции ΔG . Тогда скорость реакции поверхностной реакции определяется соотношением:

$$W = \frac{\Delta G}{R^*} \quad (1)$$

С другой стороны, скорость поверхностной реакции можно определить по изменению площади продукта ре-

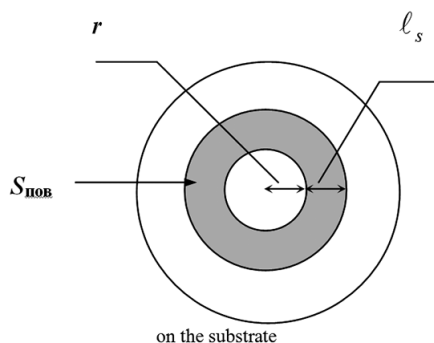


Рис. 2. Схема расположения поверхностного слоя (серый цвет) на подложке

акции, образующегося на поверхности подложки, в единицу времени, рис. 2.

Скорость поверхностной реакции определяется изменением количества продукта реакции, образующегося на поверхности, в единицу времени:

$$W = \frac{dn_{\text{пов}}}{d\tau} \quad (2)$$

Количество вещества на поверхности пропорционально его объему: $n_{\text{пов}} \sim V_{\text{пов}}$. В свою очередь, объем поверхностного слоя равен произведению его площади на толщину: $V_{\text{пов}} = S_{\text{пов}} \cdot \delta$. В первом приближении можно считать, что толщина поверхностного продукта (δ) величина постоянная, так как она на порядки меньше длины поверхностного слоя; тогда количество продукта на поверх-

хности пропорционально занимаемой им площади: $n_{\text{пов}} \sim S_{\text{пов}}$, откуда следует, что скорость реакции равна изменению площади продукта реакции, образующегося на поверхности, в единицу времени:

$$W = \frac{dS_{\text{пов}}}{d\tau} \quad (3)$$

Сопротивление твердофазной реакции складывается из сопротивления отдельных стадий, основными из которых являются собственно химическое взаимодействие (сопротивление $R_{\text{хим}}$) и диффузия (сопротивление $R_{\text{диф}}$):

$$R^* = R_{\text{хим}} + R_{\text{диф}} \quad (4)$$

Приравняв (1) и (3), получим:

$$\frac{dS_{\text{пов}}}{d\tau} = \frac{\Delta G}{R_{\text{хим}} + R_{\text{диф}}} \quad (5)$$

Площадь поверхностного слоя определяется выражением:

$$S_{\text{пов}} = \pi((r + \ell_s)^2 - r^2) = \pi \ell_s (2r + \ell_s), \quad (6)$$

где r – радиус брикета диффузанта.

Очевидно, что сопротивление химической стадии $R_{\text{хим}}$ пропорционально длине фронта поверхностной реакции, т. е. длине окружности радиусом $(r + \ell_s)$:

$$R_{\text{хим}} = a \cdot 2\pi(r + \ell_s), \quad (7)$$

где a – некое удельное сопротивление химической стадии, зависящее от природы реагирующих веществ.

Сопротивление диффузионной стадии прямо пропорционально длине поверхностного слоя:

$$R_{\text{диф}} = b \cdot \ell_s \quad (8)$$

где b – удельное сопротивление диффузионной стадии.

Подставив (6), (7) и (8) в (5), получим выражение:

$$\frac{d[\pi \ell_s (2r + \ell_s)]}{d\tau} = \frac{\Delta G}{2\pi a(r + \ell_s)}, \quad (9)$$

которое преобразуем в

$$2\pi \frac{d\ell_s}{d\tau} (r + \ell_s) = \frac{\Delta G}{2\pi a(r + \ell_s) + b\ell_s} \quad (10)$$

Разделив переменные и проинтегрировав (10), получим:

$$4\ell_s \pi^2 a r^2 + \ell_s^2 \pi r(b + 4\pi a) + \frac{2}{3} \ell_s^3 \pi (2\pi a + b) = \Delta G \tau \quad (11)$$

Обозначив постоянные следующим образом: $4\pi^2 a r^2 = x$; $\pi r(b + 4\pi a) = y$; $\frac{2}{3}\pi(2\pi a + b) = z$, и, подставив в (11), окончательно получим:

$$x\ell_s + y\ell_s^2 + z\ell_s^3 = \Delta G \tau \quad (12)$$

Таким образом, зависимость длины поверхностного слоя от времени описывается полиномом третьей степени.

При выводе данного уравнения не конкретизировалось, какая из стадий (диффузионная или кинетическая) лимитирует весь процесс. Рассмотрим теперь частные случаи.

Так как и $R_{\text{хим}}$, и $R_{\text{диф}}$, согласно уравнениям (7), (8), зависят от длины поверхностного слоя, которая увеличивается во времени, то сопротивления химической и диффузионной стадий также будут постоянно расти в ходе поверхностной реакции. Это означает, что в случае двумерной (радиальной) диффузии при малых временах нельзя пренебречь диффузионным сопротивлением, как в одномерном случае. Тогда очевидно, что режим взаимодействия будет зависеть лишь от того, удельное сопротивление какой стадии (диффузионной или кинетической) больше по величине.

А) Кинетический режим.

При кинетическом контроле процесса удельное сопротивление диффузионной стадии значительно меньше, чем стадии химического взаимодейст-

вия: $b \ll a$, следовательно $R_{\text{диф}} \ll R_{\text{хим}}$, т. е. диффузионным сопротивлением можно пренебречь.

Тогда выражение (9) преобразуется в следующее:

$$\frac{d[\pi \ell_s (2r + \ell_s)]}{d\tau} = \frac{\Delta G}{2\pi a(r + \ell_s)}. \quad (13)$$

Сделав преобразования, аналогичные вышеизложенным, получим:

$$r^2 \ell_s + r \ell_s^2 + \frac{\ell_s^3}{3} = K_{\text{хим}} \tau, \quad (14)$$

где $K_{\text{хим}} = \frac{\Delta G}{4\pi^2 a}$.

Таким образом, зависимость длины поверхностного слоя от времени в случае кинетического контроля процесса также описывается полиномом третьей степени.

Б) Диффузионный режим.

При диффузионном контроле процесса удельное сопротивление диффузионной стадии значительно больше, чем стадии химического взаимодействия: $b \gg a$, следовательно $R_{\text{диф}} \gg R_{\text{хим}}$, т. е. сопротивлением стадии химического взаимодействия можно пренебречь.

Тогда выражение (9) преобразуется в следующее:

$$\frac{d[\pi \ell_s (2r + \ell_s)]}{d\tau} = \frac{\Delta G}{b \ell_s}. \quad (15)$$

После преобразований получим уравнение:

$$r \frac{\ell_s^2}{2} + \frac{\ell_s^3}{3} = K_{\text{диф}} \tau, \quad (16)$$

где $K_{\text{диф}} = \frac{\Delta G}{2\pi b}$.

Таким образом, и при диффузионном контроле процесса временная зависимость длины поверхностного слоя

описывается полиномом третьей степени с нулевым коэффициентом при первом члене (ℓ_s).

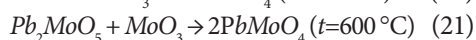
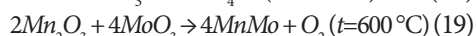
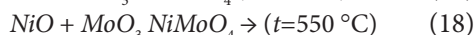
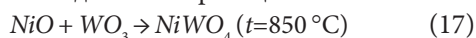
Итак, при радиальном распространении диффузанта по поверхности подложки вид зависимости длины поверхностного слоя от времени принципиально не зависит от режима взаимодействия. Во всех случаях зависимость $\ell_s = f(\tau)$ описывается полиномом третьей степени (12).

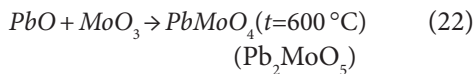
Однако уравнение (12) не предсказывает прекращения поверхностного взаимодействия при достаточно больших временах, что наблюдали экспериментально ранее [1–3] более чем для десятка исследованных систем, а также в настоящей работе. Причина остановки поверхностного взаимодействия, вероятно, связана с оттоком диффузанта вглубь подложки, что не учитывалось при выводе настоящего уравнения.

Исследование кинетики поверхностного взаимодействия при радиальном и одномерном распространении диффузанта.

Как было отмечено, ранее исследование поверхностной реакционной диффузии при одномерном распространении диффузанта ранее не проводилось.

Поэтому в настоящей работе проведено исследование кинетики поверхностных реакций при радиальном и одномерном распространении диффузанта (рис. 1) в сравнении. Уравнения исследованных реакций:





В скобках указан неосновной продукт Pb_2MoO_5 , который может образовываться согласно диаграмме состояния, но не обнаружен при данном исследовании методом РФА.

Кинетические зависимости длины поверхностного слоя от времени при одномерной и радиальной (двумерной) диффузии представлены на рис. 3.

На рис. 3 видно, что вид кинетических кривых при одномерной и ра-

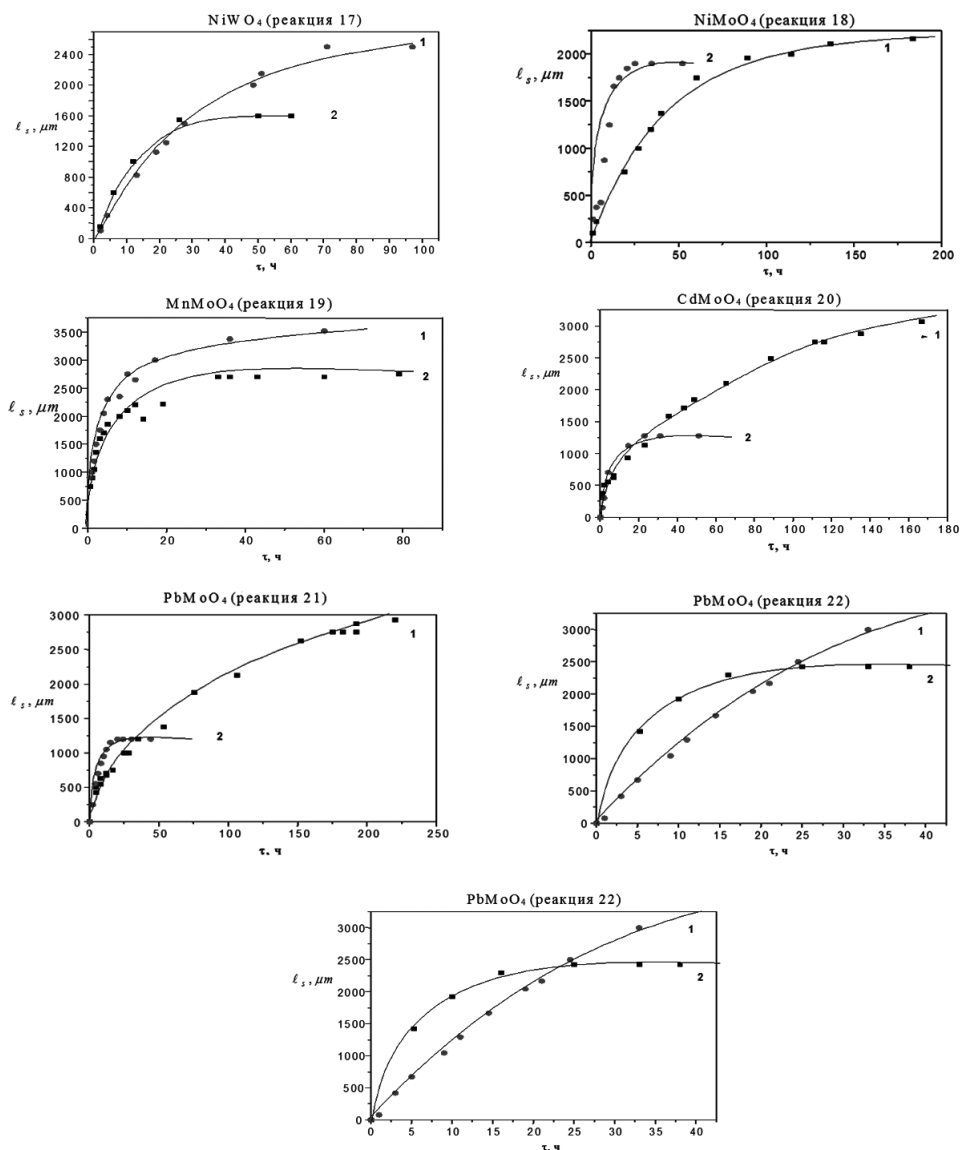


Рис. 3. Зависимость длины поверхностного слоя от времени:
1 – одномерное; 2 – радиальное (двумерное) распространение диффузанта

диальной (двумерной) поверхностной диффузии различен.

В случае двумерной диффузии кривые быстро (в течение 10–20 ч) выходят на насыщение.

Для того чтобы убедиться в применимости полученного в предыдущем разделе уравнения (12) к описанию кинетики ПРД в случае радиальной диффузии, была проведена обработка экспериментальных кривых 2 (рис. 3) с помощью уравнения (12), причем для обработки были взяты части кривых (до насыщения). Коэффициенты корреляции приведены в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициенты корреляции	
Система	Коэффициенты корреляции, %
PbO/ MoO ₃	95
Mn ₂ O ₃ /MoO ₃	93
NiO/MoO ₃	96
NiO/WO ₃	92
CdO/MoO ₃	97

Высокие значения коэффициентов корреляции (более 90 %) показывают, что уравнение (12) удовлетворительно описывает экспериментальные кинетические данные в условиях представленной геометрии для времени, меньшем критического значения τ_{\max} , при котором достигается максимальное значение длины поверхностного слоя.

При одномерном распространении диффузанта при отжиге более 70–100 ч все еще происходит изменение длины поверхностного слоя, так что можно лишь констатировать замедление процесса при больших временах, что выражается в выполаживании кривой.

При больших временах (более 100 ч) граница между поверхностным

слоем продукта и подложкой очень неровная и размытая, поэтому визуально очень сложно определить значение длины поверхностного слоя. «Размытость» границы, вероятно, связана с образованием продукта на поверхности не только за счет поверхностной реакции, но также за счет газовой диффузии MoO₃. Поэтому погрешность в определении длины поверхностного слоя при больших временах увеличивается, и, используя лишь метод оптической микроскопии, невозможно совершенно точно определить, происходит ли полная остановка поверхностного процесса или лишь его резкое замедление. Для решения этой проблемы мы использовали растровую электронную микроскопию в комплексе с рентгеновским микроанализом.

Значение длины поверхностного слоя при двумерном распространении всегда ниже, чем значение ℓ_s при одномерном распространении при том же времени эксперимента. Причиной этого факта является то обстоятельство, что при радиальной диффузии происходит постоянное увеличение длины трехфазной границы диффузанта/подложка/продукт, на которой и осуществляется непосредственное взаимодействие. В случае же одномерной диффузии длина этой границы постоянна.

То есть различие значений ℓ_s для двух типов геометрий не является свидетельством различий скоростей поверхностных реакций, т. к. в этих двух случаях имеет место соответственно одно- и двумерная диффузия. Более корректной характеристикой скорости процесса, по нашему мнению,

является относительная площадь, занимаемая поверхностным слоем (нормированная к площади контакта реагентов) $S_{\text{пов}} / S_{\text{конт}}$. Это можно пояснить следующими соображениями. Скорость поверхностной реакции определяется изменением количества продукта реакции, образующегося на поверхности, в единицу времени:

$$W = \frac{dS_{\text{пов}}}{d\tau} \quad (23)$$

Количество вещества на поверхности пропорционально его объему: $n_{\text{пов}} \sim V_{\text{surf}}$. В свою очередь, объем поверхностного слоя равен произведению его площади на толщину: $V_{\text{пов}} = S_{\text{пов}} \cdot \delta$. В первом приближении можно считать, что толщина поверхностного продукта (δ) величина постоянная, тогда количество продукта на поверхности пропорционально занимаемой им площади: $n_{\text{пов}} \sim S_{\text{пов}}$, откуда следует, что скорость реакции равна изменению площади продукта реакции, образующегося на поверхности, в единицу времени:

$$W = \frac{dS_{\text{пов}}}{d\tau} \quad (24)$$

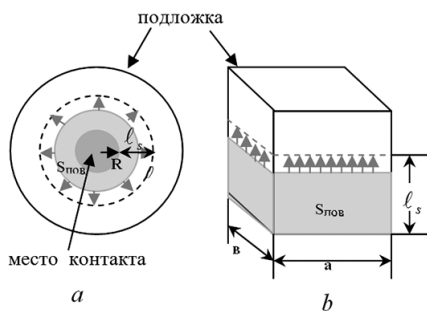


Рис. 4. Схема изменения площади поверхности продукта реакции:
а – радиальное (двумерное) распространение диффузанта;
б – одномерное распространение диффузанта

В случае одномерной и двумерной диффузии площадь поверхностного слоя различным образом зависит от ℓ_s . При радиальной диффузии площадь поверхностного слоя определяется выражением:

$$S_{\text{пов}} = \pi((r + \ell_s)^2 - r^2) = \pi\ell_s(2r + \ell_s), \quad (25)$$

а при одномерной диффузии:

$$S_{\text{пов}} = \ell_s \cdot 2(a + b), \quad (26)$$

где a и b – длина и ширина брикета подложки, рис. 4.

Площадь поверхностного слоя зависит от площади контакта диффузанта и подложки, поэтому более корректно сравнивать не длину и даже не площадь, а относительную площадь поверхностного слоя (т. е. отношение площади поверхностного слоя к площади контакта реагентов). Площадь контакта реагентов равна $S_{\text{пов}} = a \cdot b$, где a и b – стороны основания подложки в случае одномерной диффузии и $S_{\text{конт}} = 2\pi r^2$, где r – радиус диффузанта в случае радиальной диффузии.

Справедливость приведенных выше соображений показывает приведенная в качестве примера зависимость $S_{\text{пов}} / S_{\text{конт}}$ от времени для одномерной и двумерной диффузии в системе Mn_2O_3 - MoO_3 , рис. 5.

На рис. 5 видно, что кинетические зависимости $S_{\text{пов}} / S_{\text{конт}}$ для одномерного и двумерного распространения диффузанта близки.

Таким образом, относительная площадь поверхностного слоя является более корректной характеристикой скорости поверхностной реакции: при радиальном распространении диффузанта рассредоточивается по поверхности подложки, образуя слой меньшей длины, но приблизительно такой же

площади, что и при одномерной диффузии.

С целью определить режим взаимодействия, была проведена обработка кинетических кривых для случая одномерной диффузии по уравнению

$$\ell^n = K\tau. \quad (27)$$

Значения коэффициента n в уравнении (27) для исследованных систем приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения коэффициента n в уравнении

$$\ell^n = K\tau$$

Система	Коэффициент n
CdO/MoO ₃	1,94±0,1
NiO/WO ₃	1,8±0,1
NiO/MoO ₃	1,9±0,1
Mn ₂ O ₃ /MoO ₃	2±0,1
Pb ₂ MoO ₅ /MoO ₃	2±0,1

Коэффициент n для всех систем близок к 2, следовательно, поверхностные реакции протекают в диффузионном режиме.

Исследование морфологии поверхностного слоя методом электронной микроскопии

Морфология подложки и слоя продукта, образованного в результате поверхностной реакционной диффузии (одномерной и двухмерной), была исследована методом электронной микроскопии, с целью прояснить следующие моменты. Во-первых, происходит ли остановка ПРД при одномерной диффузии или же диффузия по поверхности подложки не прекращается до тех пор, пока не истощится источник диффузии. Для этого, помимо РЭМ, проведен также рентгеновский микроанализ образцов.

Во-вторых, отличается ли морфология слоя продукта в месте контакта

брикетов реагентов от морфологии поверхностного слоя.

РЭМ-исследования провели для шести систем: CdO-MoO₃, CuO-MoO₃, PbO-MoO₃, NiO-MoO₃, NiO-WO₃, Mn₂O₃-MoO₃. В качестве примера приведены результаты РЭМ-исследований одномерной диффузии в системе CdO-MoO₃ и радиальной (двумерной) диффузии в системе NiO-MoO₃.

Система CdO-MoO₃

Образец для съемки получен методом контактного диффузионного отжига пары брикетов при одномерном распространении диффузанта в течение 167 ч при температуре 550 °С. На-

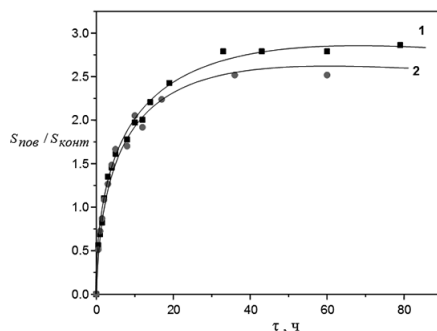


Рис. 5. Зависимость относительной площади поверхностного слоя от времени в системе Mn₂O₃-MoO₃: 1 – одномерная, 2 – радиальная (двумерная) диффузия

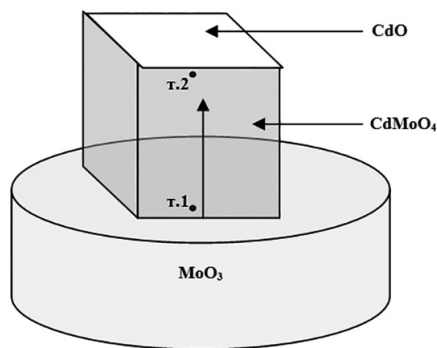


Рис. 6. Схема направления РЭМ-съемки образца

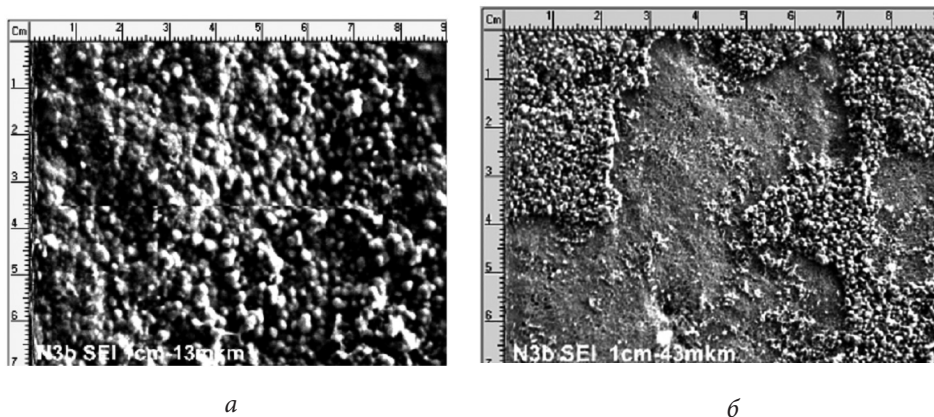


Рис. 7. РЭМ-изображение поверхностного слоя продукта CdMoO_4 на подложке CdO : *а* – в точке 1, $\times 1000$; *б* – в точке 2, $\times 300$ (рис. 6).

правление съемки показано стрелкой, от точки 1 к точке 2, рис. 6.

РЭМ-изображения продукта CdMoO_4 в точке 1 и 2 (рис. 6) представлены на рис. 7, *а*, *б*. Зерна продукта имеют средний размер 4–5 мкм (рис. 7, *а*). При удалении от места контакта, слой приобретает рыхлую структуру, местами отслаивается от подложки (рис. 7, *б*).

В месте отслоения продукта видны мелкие зерна подложки CdO размером 1–2 мкм.

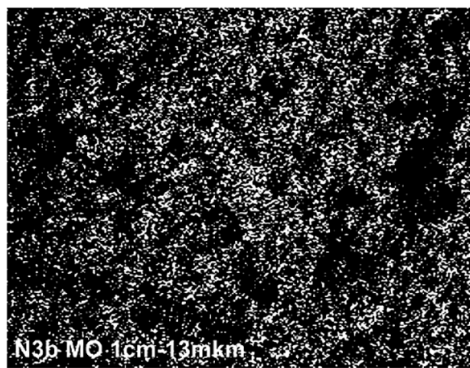


Рис. 8. Распределение рентгеновской плотности молибдена на поверхности подложки на расстоянии 4,5 см от места контакта

Продукт CdMoO_4 полностью покрывает подложку CdO , о чем свидетельствуют как РЭМ-изображения, а также данные рентгеновского микроанализа, которые показывают наличие молибдена на всей поверхности образца (рис. 8).

Таким образом, подтверждается сделанное ранее заключение о том, что при одномерном распространении диффузанта рост поверхностного слоя не прекращается при сколь угодно больших временах, пока не исчерпается источник диффузии.

Система $\text{NiO}-\text{MoO}_3$

Образец для съемки получен методом контактного диффузионного отжига пары брикетов при радиальном

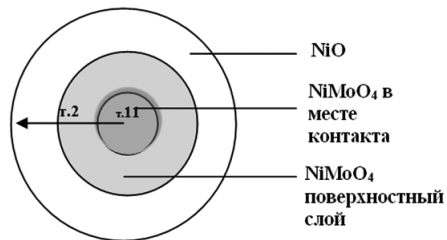


Рис. 9. Схема направления РЭМ-съемки образца

распространении диффузанта в течение 4 ч при температуре 600 °С. Направление съемки показано стрелкой (рис. 9).

Анализ РЭМ-изображений показывает, что размер зерен продукта NiMoO_4 примерно одинаков во всех точках образца и составляет 1–2 мкм, рис. 10.

Как упоминалось ранее, методом оптической микроскопии невозможно с большой точностью определить длину поверхностного слоя. Для более точного ее определения методом рентгеновского микроанализа был снят концентрационный профиль [Mo] и [Ni], рис. 11.

На графике видно, что концентрация Mo в месте контакта брикетов диффузанта/подложка велика и постоянно

янна по величине, затем, по мере удаления от места контакта, резко уменьшается. Это связано с радиальным распространением диффузанта по поверхности подложки, при котором длина реакционной границы постоянно растет, вследствие чего на переднем фронте диффузии образования сплошного слоя продукта не происходит; зерна продукта чередуются с зернами подложки, что физически соответствует убыванию концентрации молибдена по мере продвижения диффузанта. То место на образце, где фиксируется резкое убывание концентрации молибдена, совпадает с длиной поверхностного слоя, которая определена методом оптической микроскопии (1200 мкм).

Аналогичные результаты получены и для других исследованных систем.

Выводы

По результатам проделанной работы можно сделать следующие выводы:

1. Получено уравнение роста поверхностного слоя при радиальном распространении диффузанта, удовлетворительно описывающее кинетику поверхностного взаимодействия

при временах меньших, чем время прекращения поверхностной реакции.

2. Исследована кинетика поверхностного взаимодействия в случае одномерного распространения диф-

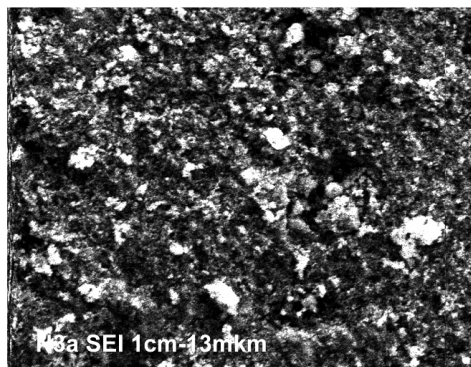


Рис. 10. РЭМ-изображение поверхностного слоя продукта NiMoO_4

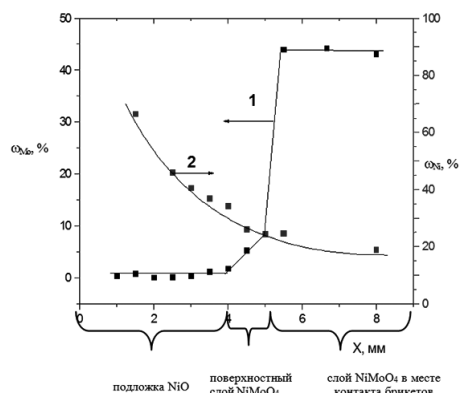


Рис. 11. Концентрационный профиль (1) Mo; (2) Ni на образце NiO со слоем NiMoO_4 (данные рентгеновского микроанализа)

фузанта. Установлено, что поверхностные реакции протекают в диффузионном режиме, и, в отличие от радиальной диффузии, поверхностное взаимодействие не прекращается даже при больших временах.

3. Установлено, что длина поверхностного слоя при одномерной диффузии больше, чем при радиальной, а относительная площадь, занимаемая поверхностным продуктом, практически одинакова в обоих случаях. По-

следнее свидетельствует об одинаковой скорости поверхностной реакции при радиальном и одномерном распространении диффузанта.

4. Исследована морфология подложки, поверхностного слоя и морфология продукта, образующегося в месте контакта брикетов. Установлено, что поверхностный слой на переднем фронте реакционной диффузии не является сплошным, а состоит из отдельных зерен.

1. Neiman A. Ya., Guseva A. F. New Data on the Mechanism of Mass Transfer in Solid-Phase Reactions: II. Chemical and Electrochemical Surface Phenomena. *Kinetics and Catalysis*. 1999; 40(1):38–49.
2. Neiman A. Ya., Guseva A. F., Trifonova M. V. Surface Reaction in the course of molybdates and tungstates formation. *Solid State Ionics*. 2001;141–142:321–329.
3. Neiman A. Ya., Guseva A. F., Trifonova M. V., Sukhankina I. V. Reactive Surface Diffusion during Synthesis of Molybdates and Tungstates: The Role of Phase Constitution of Product. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2005;50:319–324.
4. Chebotin V. N., Perphiluev M. V. *Electrochemistry of Solid Electrolytes*. Khimiya. Moscow, 1978. P. 67. (in Russian).